



AUSLEGESCHRIFT 1 047 787

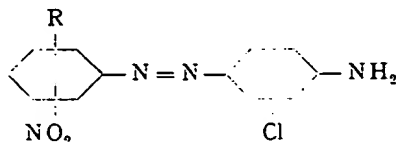
F 21094 IVb/12q

ANMELDETAG: 24. AUGUST 1956

BEKANNTMACHUNG
DER ANMELDUNG
UND AUSGABE DER
AUSLEGESCHRIFT: 31. DEZEMBER 1958

1

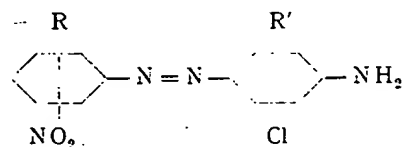
Gegenstand des Patentes 1 008 310 ist ein Verfahren zur Herstellung fester, haltbarer Diazoniumverbindungen, welches darin besteht, daß man p-Aminoazoverbindungen der allgemeinen Formel



worin die Nitrogruppe in m- oder p-Stellung zur Azo-
gruppe steht und R Wasserstoff, ein Halogenatom, eine
Alkyl- oder Alkoxygruppe bedeutet, in an sich bekannter
Weise diazotiert und anschließend die entstandenen
Diazoniumverbindungen in an sich bekannter Weise in
fester Form abscheidet.

Nach diesem Verfahren erhält man Diazoniumverbindungen, die infolge ihrer guten Löslichkeit und Haltbarkeit mit Vorteil zur Herstellung von unlöslichen Azofarbstoffen auf der Faser Verwendung finden können.

Bei der Weiterverfolgung dieses Erfindungsgedankens wurde nun gefunden, daß man zu Diazoniumverbindungen von ähnlichen wertvollen Eigenschaften gelangt, wenn man p-Aminoazoverbindungen der allgemeinen Formel



worin die Nitrogruppe in m- oder p-Stellung zur Azo-
gruppe steht, R Wasserstoff, ein Halogenatom, eine Alkyl-
oder Alkoxygruppe und R' eine Alkyl- oder Alkoxygruppe
bedeuten, in an sich bekannter Weise diazotiert und an-
schließend die entstandenen Diazoniumverbindungen in
an sich bekannter Weise in fester Form abscheidet.

Die neuen Diazoniumverbindungen können in be-
kannten Formen, beispielsweise als Diazoniumsulfate,
Diazoniumchlorid-Chlorzinkdoppelsalze oder Diazonium-
borfluoride abgeschieden werden. Sie sind in Wasser gut
löslich und besitzen eine sehr gute Haltbarkeit. Der
besondere technische Wert und die Beständigkeit der
Verbindungen ist nicht von der Art ihrer Abscheidung
abhängig, sondern durch die besondere Wirkung des
Chloratoms bedingt, die auch durch den Eintritt einer
Alkyl- oder Alkoxygruppe erhalten bleibt.

Die neuen Verbindungen können, mit den gebräuch-
lichen Einstellmitteln vermischt, zu haltbaren Färb-
salzen verarbeitet werden, die zur Herstellung von unlös-
lichen Azofarbstoffen auf der Faser Verwendung finden
können.

Verfahren zur Herstellung von festen, haltbaren Diazoniumverbindungen

Zusatz zum Patent 1 008 310

5

Anmelder:

10 Farbwerke Hoechst Aktiengesellschaft
vormals Meister Lucius & Brüning,
Frankfurt/M., Brüningstr. 45

Dr. Herbert Kracker, Offenbach/M.,
und Dr. Ulrich Dreyer, Offenbach/M.-Bürgel,
sind als Erfinder genannt worden

20

2

Die als Ausgangsmaterial für das vorliegende Verfahren
dienenden, in der Literatur noch nicht beschriebenen
p-Aminoazoverbindungen können nach bekannten Meth-
oden erhalten werden, beispielsweise durch Kuppeln
von diazotiertem m- oder p-Nitranilin oder dessen durch
ein Halogenatom, eine Alkyl- oder Alkoxygruppe substi-
tuierten Derivaten mit durch eine Alkyl- oder Alkoxy-
gruppe substituierten Chloranilinen, die in p-Stellung
zur Aminogruppe keinen Substituenten enthalten, oder
deren N-Methansulfonsäuren, N-Sulfonsäuren oder N-Aryl-
sulfonylverbindungen und anschließende Abspaltung der
Methansulfonsäure-, Sulfonsäure- oder Arylsulfongruppe.

35

Beispiel 1

29,1 Gewichtsteile 4-Amino-2-methyl-5-chlor-4'-nitro-
1,1'-azobenzol (Schmelzpunkt 165 bis 167°C), erhältlich
durch Kuppeln von diazotiertem p-Nitranilin mit
4-Chlor-3-toluidin-N-methansulfonsäure und an-
schließende hydrolytische Abspaltung der Methansulfon-
säuregruppe, werden in der üblichen Weise in salzsaurer
Lösung mit 7 Gewichtsteilen Natriumnitrit, gelöst in
Wasser, bei Raumtemperatur diazotiert. Das zum Teil
ausgefallene Diazoniumchlorid wird nach Beendigung der
Diazotierung durch Verdünnen der Lösung auf etwa
400 Volumteile und Erwärmen auf 40°C in Lösung ge-
bracht. Aus der so erhaltenen Lösung wird dann, ge-
gebenenfalls nach Klärung durch Filtration, das Diazo-
niumsulfat der Aminoazoverbindung durch Zugabe von
17 Gewichtsteilen 60%iger Schwefelsäure und 340 Ge-
wichtsteilen Natriumbisulfat in Form rötlicher, nadel-

50

förmiger Kristalle abgeschieden. Der kristalline Niederschlag wird abgesaugt und bei mäßiger Temperatur getrocknet. Das so erhaltene Produkt ist in Wasser gut löslich und weist bei Temperaturen bis zu 40°C eine sehr gute Haltbarkeit auf.

Beispiel 2

34,1 Gewichtsteile 4-Amino-2,2'-dichlor-4'-nitro-5-methoxy-1,1'-azobenzol (Schmelzpunkt 226°C), erhältlich 10 durch Kuppeln von diazotiertem 2-Chlor-4-nitranilin mit 4-Chlor-2-anisidin-N-methansulfonsäure und anschließende hydrolytische Abspaltung der Methansulfonsäuregruppe, werden, wie in Beispiel 1 beschrieben, diazotiert. 15 Aus der erhaltenen Lösung des Diazoniumchlorids wird durch Zugabe von 7 Gewichtsteilen Zinkchlorid, gelöst in wenig Wasser, sowie 10% Kochsalz, bezogen auf das Volumen der Lösung, das Diazoniumchlorid-Chlorzinkdoppelsalz zur Abscheidung gebracht. Der kristalline 20 Niederschlag wird abgesaugt und bei mäßiger Temperatur getrocknet. Das so erhaltene Produkt stellt ein rötliches, in Wasser gut lösliches Pulver dar, das bei Temperaturen bis zu 40°C eine sehr gute Haltbarkeit aufweist.

In derselben Weise lassen sich die nachstehenden Aminoazoverbindungen in guter Ausbeute in ihre Diazoniumverbindungen überführen und in fester Form ab- 25 scheiden, die ebenfalls eine gute Haltbarkeit besitzen:

4-Amino-2-methyl-5-chlor-3'-nitro-1,1'-azobenzol (Schmelzpunkt 173°C),

4-Amino-2-methyl-5-chlor-4'-nitro-2'-methoxy-1,1'-azo- 30 benzol (Schmelzpunkt 200°C),

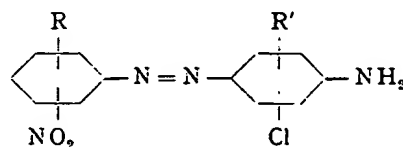
4-Amino-2-methyl-5-chlor-4'-nitro-2'-methyl-1,1'-azobenzol (Schmelzpunkt 215°C),

4-Amino-3-methoxy-6-chlor-4'-nitro-1,1'-azobenzol (Schmelzpunkt 179 bis 180°C)

5 4-Amino-3-methoxy-6-chlor-3'-nitro-1,1'-azobenzol (Schmelzpunkt 180 bis 181°C).

PATENTANSPRUCH:

Weitere Ausgestaltung des Verfahrens zur Herstellung von festen, haltbaren Diazoniumverbindungen gemäß Patent 1 008 310, dadurch gekennzeichnet, daß man hier p-Aminoazoverbindungen der allgemeinen Formel



worin die Nitrogruppe in m- oder p-Stellung zur Azo- gruppe steht, R Wasserstoff, ein Halogenatom, eine Alkyl- oder Alkoxygruppe und R' eine Alkyl- oder Alkoxygruppe bedeuten, in an sich bekannter Weise diazotiert und anschließend die entstandenen Diazoniumverbindungen in an sich bekannter Weise in fester Form abscheidet.

In Betracht gezogene Druckschriften:
USA.-Patentschrift Nr. 2 633 461.

Bei der Bekanntmachung der Anmeldung sind eine Färbetafel und Erläuterung ausgelegt worden.